

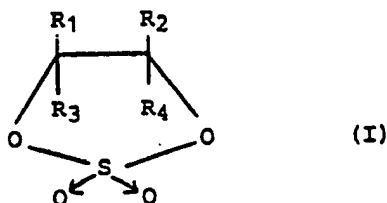


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>5</sup> :  C07D 327/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 92/00975  (43) Date de publication internationale: 23 janvier 1992 (23.01.92)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00549 (22) Date de dépôt international: 8 juillet 1991 (08.07.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/08686 9 juillet 1990 (09.07.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC RORER S.A. [FR/FR]; 20, avenue Raymond-Aron, F-92160 Antony (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): DERUELLE, Roger [FR/FR]; 14, allée Verlaine, F-94510 La Queue-en-Brie (FR). GUINARD, Michel [FR/FR]; 8, rue Léon-Serpollet, F-94320 Thiais (FR). PÉRIER, Gérard [FR/FR]; 5, avenue du Parc-aux-Biches, F-91000 Evry (FR).	(74) Mandataire: PILARD, Jacques; Rhône-Poulenc Rorer S.A., Direction Brevets, 20, avenue Raymond-Aron, F-92165 Antony Cédex (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), AU, BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FI, FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), HU, IT (brevet européen), JP, KR, LU (brevet européen), NL (brevet européen), NO, SE (brevet européen), SU, US. Publiée Avec rapport de recherche internationale.	

(54) Title: METHOD FOR PREPARING CYCLIC SULPHATES

(54) Titre: PROCÉDE DE PREPARATION DE SULFATES CYCLIQUES



## (57) Abstract

A method for preparing cyclic sulphates having general formula (I), wherein sulphuric anhydride and an alkylene oxide are simultaneously added to the dioxane. In general formula (I), R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> are the same or different and are a hydrogen atom or a C<sub>1-4</sub> alkyl radical optionally substituted by a halogen atom.

## (57) Abrégé

Procédé de préparation de sulfates cycliques de formule générale (I) par addition simultanée de l'anhydride sulfurique et d'un oxyde d'alcoylène dans le dioxane. Dans la formule générale (I), R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcyle contenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué par un atome d'halogène.

# + DESIGNACIONES DE "SU"

Se está examinando en qué partes de la antigua Unión Soviética la designación de la Unión Soviética surtirá efecto.

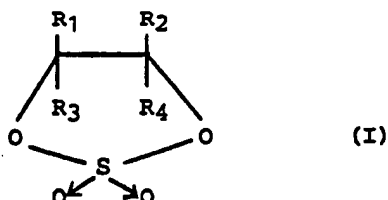
## UNICAMENTE PARA INFORMACION

Códigos utilizados para identificar a los Estados parte en el PCT en las páginas de portada de los folletos en los cuales se publican las solicitudes internacionales en el marco del PCT.

AT	Austria	ES	España	MG	Madagascar
AU	Australia	FI	Finlandia	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Francia	MN	Mongolia
BE	Bélgica	GA	Gabón	MR	Mauritania
BF	Burkina Faso	GB	Reino Unido	MW	Malawi
BG	Bulgaria	GN	Guinea	NL	Países Bajos
BJ	Benín	GR	Grecia	NO	Noruega
BR	Brasil	HU	Hungría	PL	Polonia
CA	Canadá	IT	Italia	RO	Rumania
CF	República Centroafricana	JP	Japón	SD	Sudán
CG	Congo	KP	República Popular Democrática de Corea	SE	Suecia
CH	Suiza	KR	República de Corea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Unión Soviética
CM	Camerún	LK	Sri Lanka	TD	Chad
CS	Checoslovaquia	LU	Luxemburgo	TC	Togo
DE	Alemania	MC	Mónaco	US	Estados Unidos de América
DK	Dinamarca				

PROCEDE DE PREPARATION DE SULFATES CYCLIQUES

La présente invention concerne un procédé de préparation de sulfates cycliques de formule générale :



5 dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué par un atome d'halogène.

Il est connu de préparer des sulfates cycliques par action de l'anhydride sulfurique sur un oxyde d'alcoylène en opérant dans  
10 le dioxanne (brevet américain US 3,045,027) ou dans un autre solvant organique tel que le dichloroéthane (brevets américains US 3,154,526 ou US 3,167,572) ou en phase gazeuse à une température inférieure à 140°C (brevet américain US 3,100,780). Cependant ces procédés ne permettent pas d'obtenir les sulfates cycliques avec des rendements  
15 satisfaisants.

Il a maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention que les sulfates cycliques de formule générale (I) peuvent être obtenus avec des rendements généralement supérieurs à 80 % en ajoutant simultanément l'anhydride sulfurique  
20 et l'oxyde d'alcoylène dans le dioxanne éventuellement en présence d'un hydrocarbure aliphatique halogéné tel que le dichloro-1,2 éthane.

Pour la mise en oeuvre du procédé selon l'invention, il est particulièrement important d'opérer dans des conditions bien  
25 définies.

Plus précisément, il est nécessaire que le rapport molaire entre l'anhydride sulfurique et l'oxyde d'alcoylène soit maintenu à un valeur constante comprise entre 1,01 et 1,07 pendant toute la durée de l'addition. Il est avantageux de maintenir le rapport au  
30 voisinage de 1,04.

Généralement, on utilise une quantité de dioxanne telle que le rapport molaire entre le dioxanne et l'oxyde d'alcoylène mis en oeuvre soit compris entre 1 et 30. Lorsque l'on utilise l'oxyde d'éthylène comme oxyde d'alcoylène, le rapport est de préférence  
5 voisin de 7.

La température de réaction est généralement comprise entre 30 et 60°C, de préférence entre 40 et 50°C.

Il est particulièrement avantageux d'utiliser du dioxanne anhydre qui peut être obtenu, par exemple, par distillation azéotrope avant l'introduction de l'anhydride sulfurique et de  
10 l'oxyde d'alcoylène.

L'anhydride sulfurique utilisé est de préférence de l'anhydride technique qui se présente sous forme liquide (pratiquement exempt de polymères linéaires et/ou réticulés)

15 L'oxyde d'alcoylène utilisé peut être introduit sous forme liquide ou gazeuse selon sa nature.

Le sulfate cyclique de formule générale (I) obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'invention peut être soit utilisé tel quel après élimination du dioxanne par distillation rapide soit  
20 purifié par solubilisation, après "flash-distillation" du dioxanne, dans un solvant organique convenable tel qu'un hydrocarbure aliphatique halogéné comme le chlorure de méthylène suivie du lavage de la solution organique par de l'acide sulfurique éventuellement en solution aqueuse puis par l'eau jusqu'à neutralité : le sulfate  
25 cyclique est obtenu après évaporation du solvant.

Le procédé selon l'invention est particulièrement utile pour préparer le sulfate d'éthylène, le sulfate de propylène ou le sulfate de chlorométhyl-1 éthylène.

30 Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, montrent comment l'invention peut être mise en pratique.

#### Exemple 1

Dans un réacteur en verre de 2,5 litres muni d'un agitateur, on introduit 2000 g (22,7 moles de dioxanne). On distille sous pression atmosphérique 500 g de dioxanne dans le but d'éliminer  
35 l'eau contenue dans le solvant. Après refroidissement à 45°C du

dioxanne résiduel (1500 g ; 17,0 moles), on ajoute en parallèle 189 g d'anhydride sulfurique (2,36 moles) et 100 g d'oxyde d'éthylène (2,27 moles) en 100 minutes en respectant rigoureusement un rapport molaire anhydride sulfurique/oxyde d'éthylène égal à 1,04 et  
5 en maintenant la température à 45°C.

Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité pendant encore 30 minutes à 45°C.

Après refroidissement, le dosage du mélange réactionnel - par chromatographie à haute performance (CLHP) montre que le rendement en sulfate d'éthylène est de 90% par rapport à l'oxyde d'éthylène mis en oeuvre  
10

- par chromatographie en phase gazeuse (CPG) montre que le taux de transformation de l'oxyde d'éthylène est de 100 %.

Après élimination du dioxanne par distillation sous pression réduite (20 mm/Hg ; 2,6 kPa), le sulfate d'éthylène brut dont la pureté est de 82% est extrait avec 1200 g de dichlorométhane. La solution chlorométhylénique est lavée à l'acide sulfurique concentré puis à l'eau et enfin est séchée sur sulfate de sodium. Après filtration et concentration à sec, on obtient 232 g de sulfate d'éthylène sous forme d'une poudre blanche fondant à 99°C et dont la  
15  
20 pureté est de 97 %.

#### Exemple 2

Dans un réacteur en verre de 2,5 litres muni d'un agitateur, on introduit 2.100 g de dioxanne (23,9 moles). On distille sous pression atmosphérique 300 g de dioxanne dans le but d'éliminer l'eau contenue dans le solvant. Après refroidissement du dioxanne résiduel (1800 g ; 20,5 moles) à 40°C, on introduit en parallèle 77,8 g d'anhydride sulfurique (0,97 moles) et 40 g d'oxyde d'éthylène (0,91 mole) en 60 minutes et en respectant rigoureusement un rapport molaire anhydride sulfurique/oxyde d'éthylène égal à 1,07 pendant toute la durée de l'addition et en maintenant la température à 40°C.  
25  
30

Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité pendant encore 30 minutes à 40°C.

Après refroidissement le dosage du mélange réactionnel : -  
par CLHP montre que le rendement en sulfate d'éthylène est de 95 %  
par rapport à l'oxyde d'éthylène mis en oeuvre,  
- par CPG le taux de transformation de l'oxyde d'éthylène est de  
5 100 %.

Après élimination du dioxanne par distillation sous  
pression réduite (20 mm/Hg ; 2,6 kPa), le sulfate d'éthylène brut  
dont la pureté est de 88 % est extrait avec 500 g de dichloromé-  
thane. La solution chlorométhylénique est lavée à l'acide sulfu-  
10 rique concentré puis à l'eau jusqu'à neutralité et enfin séchée sur  
sulfate de sodium. Après filtration et élimination des solvants, on  
obtient 103,5 g de sulfate d'éthylène sous forme d'une poudre  
blanche fondant à 99°C et dont la pureté est de 97 %.

### Exemple 3

15 Dans un réacteur en verre de 2,5 litres muni d'un agita-  
teur, on introduit 1800 g de dioxanne (20,5 moles). On distille sous  
pression atmosphérique 300 g de dioxanne dans le but d'éliminer  
l'eau contenue dans le solvant. Après refroidissement du dioxanne  
résiduel (1500 g ; 17,0 moles) à 45°C, on introduit en parallèle  
20 189 g d'anhydride sulfurique (2,36 moles) et 132 g d'oxyde de  
propylène (2,26 moles) en 100 minutes et en respectant rigoureuse-  
ment un rapport molaire anhydride sulfurique/oxyde de propylène égal  
à 1,04 pendant toute la durée de l'addition et en maintenant la  
température à 45°C.

25 Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est  
agité pendant encore 30 minutes à 45°C.

Après refroidissement, le dosage du mélange réactionnel  
par CLHP montre que le rendement en sulfate de propylène est de 76 %  
par rapport à l'oxyde de propylène mis en oeuvre.

30 Après traitement habituel, on obtient le sulfate de  
propylène dont le point d'ébullition est de 80°C sous une pression  
de 1 mm/Hg (0,13 kPa).

Exemple 4

Dans un réacteur en verre de 2,5 litres muni d'un agitateur, on introduit 1800 g (20,5 moles) de dioxanne. On distille sous pression atmosphérique 300 g de dioxanne dans le but d'éliminer l'eau contenue dans le solvant. Après refroidissement du dioxanne résiduel (1500 g ; 17,0 moles) à 45°C, on introduit en parallèle 189 g d'anhydride sulfurique (2,36 moles) et 210 g d'épichlorhydrine (2,27 moles) en 100 minutes et en respectant rigoureusement un rapport molaire anhydride sulfurique/épichlorhydrine égal à 1,04 pendant toute la durée de l'addition et en maintenant la température à 45°C.

Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité pendant encore 30 minutes à 45°C.

Après refroidissement, le dosage du mélange réactionnel par CLHP montre que le rendement en sulfate de chlorométhyl-1 éthylène est de 79 % par rapport à l'épichlorhydrine mise en oeuvre.

Après traitement habituel, on obtient le sulfate de chlorométhyl-1 éthylène ayant les caractéristiques suivantes :

- spectre infra-rouge (en solution dans le dichlorométhane) : bandes d'absorption caractéristiques à 1398, 1214, 891, 651 et 535  $\text{cm}^{-1}$ .

- spectre de masse (e.i.) :  $M/Z$  (%) = 172(8), 123(100), 137(5).

Exemple 5

Dans un réacteur en verre de 2,5 litres muni d'un agitateur, on introduit 208 g (2,36 moles) de dioxanne et 1263 g de dichloro-1,2 éthane (1000  $\text{cm}^3$ ). Le mélange réactionnel est chauffé à 45°C. On introduit en parallèle 189 g d'anhydride sulfurique (2,36 moles) et 132 g d'oxyde de propylène (2,26 moles) en 70 minutes et en respectant rigoureusement un rapport molaire anhydride sulfurique/oxyde de propylène égal à 1,04 pendant toute la durée de l'addition et en maintenant la température à 45°C.

Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité pendant encore 30 minutes à 45°C.

Après refroidissement, le dosage du mélange réactionnel par CLHP montre que le rendement en sulfate de propylène est de 84 % par rapport à l'oxyde de propylène mis en oeuvre.

#### Exemple 6

5 Dans un réacteur en verre de 2,5 litres muni d'un agitateur, on introduit 208 g (2,36 moles) de dioxanne et 1263 g de dichloro-1,2 éthane (1000 cm<sup>3</sup>). Le mélange réactionnel est chauffé à 45°C. On introduit en parallèle 189 g d'anhydride sulfurique (2,36 moles) et 210 g d'épichlorhydrine (2,27 moles) en 69 minutes et en  
10 respectant rigoureusement un rapport molaire anhydride sulfurique/épichlorhydrine égal à 1,04 pendant toute la durée de l'addition et en maintenant la température à 45°C.

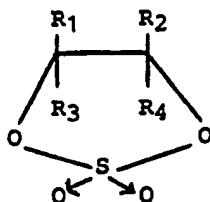
Après la fin de l'addition, le mélange réactionnel est agité pendant encore 30 minutes à 45°C.

15 Après refroidissement, le dosage du mélange réactionnel par CLHP montre que le rendement en sulfate de chlorométhyl-1 éthylène est de 87 % par rapport à l'épichlorhydrine mise en oeuvre.



REVENDICATIONS

1 - Procédé de préparation d'un sulfate cyclique de formule générale



dans laquelle R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub>, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène ou un radical alcoyle contenant 1 à 4 atomes de carbone éventuellement substitué par un atome d'halogène par action de l'anhydride sulfurique sur un oxyde d'alcoylène caractérisé en ce que l'on ajoute simultanément l'anhydride sulfurique et l'oxyde d'alcoylène dans le dioxanne éventuellement en présence d'un hydrocarbure aliphatique halogéné.

2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que, pendant toute la durée de l'addition, le rapport molaire entre l'anhydride sulfurique et l'oxyde d'alcoylène est constant et compris entre 1,01 et 1,07.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le rapport molaire entre le dioxanne et l'oxyde d'alcoylène est compris entre 1 et 30.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que l'on opère à une température comprise entre 30 et 60°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 pour la préparation du sulfate d'éthylène, du sulfate de propylène et du sulfate de chlorométhyl-1 éthylène.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/FR 91/00549**

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup> According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int.Cl <sup>5</sup> C 07 D 327/10		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int.Cl <sup>5</sup> C 07 D 327/00		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>9</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with Indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
A	EP,A,0343053 (RHONE-POULENC) 23 November 1989, see the whole document —	1
A	DE,A,2040503 (B.A.S.F. AG) 17 February 1972, see the whole document —	1
A	US,A,3167572 (D.L. KLASS et al.) 26 Janvier 1965, see the whole document (cited in the application) —	1
A	US,A,3045027 (G.E. HAM), 17 July 1962, see the whole document (cited in the application) —	1
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
25 September 1991 (25.09.91)		28 October 1991 (28.10.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR 9100549

SA 49126

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/10/91. The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0343053	23-11-89	FR-A- 2631340	17-11-89
		AU-A- 3479589	16-11-89
		JP-A- 2017183	22-01-90
		SU-A- 1657063	15-06-91
		US-A- 4924007	08-05-90
DE-A- 2040503	17-02-72	None	
US-A- 3167572		None	
US-A- 3045027		None	

2100 KURUM POSTS

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale

PCT/FR 91/00549

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) <sup>9</sup>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB Int.C1.5 C 07 D 327/10		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée <sup>8</sup>		
Système de classification	Symboles de classification	
Int.C1.5	C 07 D 327/00	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS <sup>10</sup>		
Catégorie <sup>6</sup>	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, <sup>12</sup> des passages pertinents <sup>13</sup>	No. des revendications visées <sup>14</sup>
A	EP,A,0343053 (RHONE-POULENC) 23 novembre 1989, voir le document en entier ---	1
A	DE,A,2040503 (B.A.S.F. AG) 17 février 1972, voir le document en entier ---	1
A	US,A,3167572 (D.L. KLASS et al.) 26 janvier 1965, voir le document en entier (cité dans la demande) ---	1
A	US,A,3045027 (G.E. HAM), 17 juillet 1962, voir le document en entier (cité dans la demande) -----	1
<p><sup>9</sup> Catégories spéciales de documents cités:<sup>11</sup></p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets.</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
25-09-1991	28. 10. 91 19-09-1991	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé	
OFFICE EUROPEEN DES BREVETS	M. PEIS <i>M. Peis</i>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE  
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR 9100549  
SA 49126

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 22/10/91  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0343053	23-11-89	FR-A- 2631340	17-11-89
		AU-A- 3479589	16-11-89
		JP-A- 2017183	22-01-90
		SU-A- 1657063	15-06-91
		US-A- 4924007	08-05-90
DE-A- 2040503	17-02-72	Aucun	
US-A- 3167572		Aucun	
US-A- 3045027		Aucun	

PRO FORM 10372

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets. No.12/82